

JP0016903

PCT/JP CO/06903

日本特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

04.10.00

REC'D 28 NOV 2000

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。  
This is to certify that the information contained in the accompanying  
document is identical to the information contained in the application  
filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年12月21日

EKU

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第362994号

出願人  
Applicant(s):

クラリアント ジャパン 株式会社

097857553

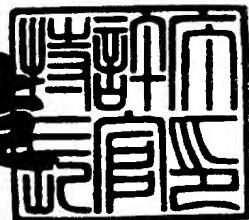
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年11月10日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3092595

【書類名】 特許願

【整理番号】 K99062

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/004

【発明者】

所又は居所  
大東  
ハシ 株式会社内

【氏名】 高橋 修一

【特許出願人】

【識別番号】 397040605

【氏名又は名称】 クラリアント ジャパン 株式会社

【代理人】

【識別番号】 100108350

【弁理士】

【氏名又は名称】 鐘尾 宏紀

【選任した代理人】

【識別番号】 100091948

【弁理士】

【氏名又は名称】 野口 武男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 045447

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9715406

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感光性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ~~感光性樹脂組成物~~ 、可溶性樹脂およびキノンジアジド基を含む感光剤を含む感光性樹脂組成物中に更に溶解抑制剤を含有するとともに、感光性樹脂組成物中の樹脂成分 100 重量部に対する前記キノンジアジド基を含む感光剤の量が 1 ~ 18 重量部であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項 2】 上記溶解抑制剤は、ポリスチレン換算重量平均分子量が 7,000 ~ 20,000 で、2.38 重量% 水酸化テトラメチルアンモニウムに対する溶解速度が 1500 Å / 分以下であることを特徴とする請求項 1 記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 3】 上記溶解抑制剤は、ポリアクリル酸エステルおよびポリメタクリル酸エステルから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の感光性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感光性樹脂組成物、さらに詳細には半導体デバイス、フラットパネルディスプレー (F P D) の製造等に好適な感光性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

L S I などの半導体集積回路や、F P D の表示面の製造、サーマルヘッドなどの回路基板の製造等を始めとする幅広い分野において、微細素子の形成あるいは微細加工を行うために、従来からフォトリソグラフィー技術が用いられている。このフォトリソグラフィー技術においては、レジストパターンを形成するためにポジ型またはネガ型の感光性樹脂組成物が用いられている。そして、これら感光性樹脂組成物の内、ポジ型感光性樹脂組成物としては、アルカリ可溶性樹脂と感光剤としてのキノンジアジド化合物を含有する組成物が広く用いられている。こ

の組成物は、例えば「ノボラック樹脂／キノンジアジド化合物」として、特公昭54-23570号公報（米国特許第3, 666, 473号明細書）、特公昭56-30850号公報（米国特許第4, 115, 128号明細書）、特開昭55-73045号公報、特開昭61-205933号公報等多くの文献に種々の組成物が記載されている。ノボラック樹脂とキノンジアジド化合物を含む組成物はこれまでノボラック樹脂と感光性樹脂の両面から研究開発が行われてきた。ノボラック樹脂の観点からは、新しい樹脂の開発は勿論であるが、従来知られた樹脂の物性などを改善することにより、優れた特性を有する感光性樹脂組成物を得ることもなされている。例えば、特開昭60-140235号公報、特開平1-105243号公報には、ノボラック樹脂に、ある特有の分子量分布をもたせることにより、また特開昭60-97347号公報、特開昭60-189739号公報、特許第2590342号公報には、低分子量成分を分別除去したノボラック樹脂を用いることにより、優れた特性を有する感光性樹脂組成物を提供する技術が開示されている。また、ネガ型感光性樹脂組成物としては、ノボラック樹脂と架橋剤としてのアルコキシメチル化メラミン、酸発生剤としてのハロゲン化トリアジンなどを組み合せたもの（特開平5-303196号公報）などが知られている。

## 【0003】

しかしながら、半導体素子の集積回路の集積度は、年々高まっており、半導体素子等の製造においては、サブミクロン以下の線幅のパターン加工が要求され、前記従来技術では十分に対応できなくなってきた。また、液晶ディスプレー（LCD）などの表示面の製造においてもマザーガラスの大型化とともに、高精細化も求められており、この高精細化のためには優れた塗布性が要求される。このような微細な加工が要求される用途においては、解像力はもとより、良好なパターンの再現性も求められ、さらには製造コストの面から、製造時のスループット（単位時間当たりの収量）の向上、感光性樹脂組成物の低コスト化が求められている。このため、感光性樹脂組成物の高感度化および低コスト化も重要な課題となっている。

## 【0004】

上記の感光性樹脂組成物の高感度化のためには、低分子量の樹脂を用いたり、感光剤の添加量を減らしたりすることが、一般に行われている。しかし、このような方法によると、レジストの耐熱性が低下して、半導体デバイス等の製造工程において耐ユーチング性が低下したり、現像性が悪化し、スカム（現像残り）が発生するなどの問題が生じる。これまで、特定のフェノール化合物から誘導されたノボラック樹脂の分子量範囲を特定した混合樹脂を用いる技術（特開平7-271024号公報）、特定のフェノール化合物から誘導されたノボラック樹脂で分子量範囲、分散度が特定され、さらにフェノール性水酸基を有するポリヒドロキシ化合物を含有する技術（特開平8-184963号公報）、トリヒドロキシベンゾフェノンのナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとトリヒドロキシベンゾフェノンをある一定の割合で混合する感光成分を用いる技術（特開平8-82926号公報）なども提案されている。しかしながら、これらのものも前記全ての要件を十分に満たすものではなく、これら諸要件を満足させうる感光性樹脂組成物が望まれている。また、感光性樹脂組成物の低成本化のためにも、単価の高い感光剤の添加量を減らすことが望まれているが、感光剤の添加量を減らすと上記したような問題が発生する。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

このような状況に鑑み、本発明は、感光性樹脂組成物に含有される感光剤の量を従来より少量にしてもなお、高残膜性および高感度化を両立させることができることを目的とする。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、銳意研究、検討を行った結果、アルカリ可溶性樹脂およびキノンジアジド基を含む感光剤を含有する感光性樹脂組成物において、感光剤の量を従来の通常の添加量より少なくした場合においても、感光性樹脂組成物中に溶解抑制剤を添加することにより上記目的を達成することができることを見いだし、本発明に至ったものである。

すなわち、本発明は、アルカリ可溶性樹脂およびキノンジアジド基を含む感光剤を含有する感光性樹脂組成物において、感光性樹脂組成物中に更に溶解抑止剤が含有されるとともに、感光性樹脂組成物中の樹脂成分100重量部に対する前記キノンジアジド基を含む感光剤の量が1～18重量部であることを特徴とする感光性樹脂組成物に関する。

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

上記するように、本発明においては、感光性樹脂組成物中にアルカリ可溶性樹脂およびキノンジアジド基を含む感光剤、更には溶解抑止剤が含有される。

まず、本発明の感光性樹脂組成物において用いられるアルカリ可溶性樹脂であるが、これは、従来公知の、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド基を含む感光剤を含有する感光性樹脂組成物で用いられているアルカリ可溶性樹脂であれば何れのものでもよく、特に限定されない。このアルカリ可溶性樹脂としては、ノボラック樹脂が好ましいものである。本発明において好ましく用いることができるノボラック樹脂は、種々のフェノール類の単独あるいはそれらの複数種の混合物をフォルマリンなどのアルデヒド類で重縮合することにより得られる。

#### 【0008】

該ノボラック樹脂を構成するフェノール類としては、例えばフェノール、p-クレゾール、m-クレゾール、o-クレゾール、2,3-ジメチルフェノール、2,4-ジメチルフェノール、2,5-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、3,5-ジメチルフェノール、2,3,4-トリメチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、メチレンビスフェノール、メチレンビス p-クレゾール、レゾルシン、カテコール、2-メチルレゾルシン、4-メチルレゾルシン、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、2,3-ジクロロフェノール、m-メトキシフェノール、p-メトキシフェノール、p-ブロトキシフェノール、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、2,3-ジエチルフェノール、2,5-ジエチルフェノール、p-イソプロピルフェノール、 $\alpha$ -ナフ

トール、 $\beta$ -ナフトールなどが挙げられ、これらは単独でまたは複数の混合物として用いることができる。

## 【0009】

また、マルチヒド類としては、ホルマリンの他、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、メタリソチルアルデヒド等が挙げられる。これらのうち、パラホルムアルデヒドが最も好ましく用いられる。これらのうち、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒトなどが挙げられ、これらは単独でもまたは複数の混合物として用いることができる。

そして、本発明の感光性樹脂組成物において用いられるノボラック樹脂の好ましい重量平均分子量は、ポリスチレン換算で2,000~50,000、より好ましくは3,000~40,000、さらに好ましくは4,000~30,000である。

## 【0010】

一方、本発明の感光性樹脂組成物において用いられるキノンジアジド基を含む感光剤としては、従来公知のキノンジアジド基を含む感光剤の何れのものをも用いることができるが、ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドやベンゾキノンジアジドスルホン酸クロリドのようなキノンジアジドスルホン酸ハライドと、この酸ハライドと縮合反応可能な官能基を有する低分子化合物または高分子化合物とを反応させることによって得られるものが好ましい。ここで酸ハライドと縮合可能な官能基としては水酸基、アミノ基等があげられるが、特に水酸基が好適である。水酸基を含む低分子化合物としては、たとえばハイドロキノン、レゾルシン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',3,4,6'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン等があげられ、水酸基を含む高分子化合物としては、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン等があげられる。

## 【0011】

本発明においては、キノンジアジド基を含む感光剤の含有量は、感光性樹脂組成物中の樹脂成分100重量部に対し、従来普通に用いられている量（例えば、

アルカリ可溶性樹脂100重量部に対し25重量部程度)より少ない量である1～18重量部とすることが必要である。その理由は、感光剤の含有量が感光性樹脂組成物中の樹脂成分100重量部に対し1重量部未満である場合には、現像後十分な残膜が得られ難くなり、一方18重量部を超えると、感度の低下と共に塗布性の悪化等の本発明の目的を達成することができないからである。  
感光剤の含有量が感光性樹脂組成物中の樹脂成分100重量部に対し1重量部未満である場合には、現像後十分な残膜が得られ難くなり、一方18重量部を超えると、感度の低下と共に塗布性の悪化等の本発明の目的を達成することができないからである。  
感光剤の含有量が感光性樹脂組成物中の樹脂成分100重量部に対し1重量部未満である場合には、現像後十分な残膜が得られ難くなり、一方18重量部を超えると、感度の低下と共に塗布性の悪化等の本発明の目的を達成することができないからである。  
感光剤の含有量が感光性樹脂組成物中の樹脂成分100重量部に対し1重量部未満である場合には、現像後十分な残膜が得られ難くなり、一方18重量部を超えると、感度の低下と共に塗布性の悪化等の本発明の目的を達成することができないからである。

抑制剤の種類、含有量により異なるが、好ましい範囲は、通常、感光性樹脂組成物の樹脂成分100重量部に対し、10～18重量部である。なお、感光性樹脂組成物中の樹脂成分とは、上記アルカリ可溶性樹脂の外、後述する溶解抑制剤として用いる重合体をも含む、感光性樹脂組成物中の全樹脂を指すものである。

### 【0012】

また、本発明の感光性樹脂組成物中に添加含有される溶解抑制剤は、感光性樹脂組成物を露光した後現像する際に、未露光部の感光性樹脂組成物膜の溶解速度を未添加の場合に比べ抑制することができる材料をいう。この溶解抑制剤としては、ポリスチレン換算重量平均分子量が7,000～20,000で、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウムに対する溶解速度が1500Å/分以下である重合体が好ましく、より好ましくは1200Å/分以下の重合体である。そして、この溶解抑制剤として用いられる重合体としては、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、アルキルまたは(置換)アリールアクリレート、アルキルまたは(置換)アリールメタクリレート、スチレン、アミノスチレン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルカルバゾール、2-ビニルキノリン、ビニルシクロヘキサン、ビニルナフタレン、ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルフタルイミド等から選ばれる二種以上のモノマーから得られる共重合体が挙げられる。これら重合体は、単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。これら重合体の中では、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステルあるいはそれらの混合物が特に有用なものである。

### 【0013】

本発明の溶解抑制剤として好ましく用いることができるポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステルの例としては、次のようなものが挙げられる。

## ポリアクリル酸エステル：

ポリメチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリn-プロピルアクリレート、ポリイソプロピルアクリレート、ポリn-ブチルアクリレート、ポリイ-ブチルアクリレート、ポリt-ブチルアクリレート、ポリn-ヘキシルアクリレート、ポリn-ヘキシルアクリレート、ポリt-ヘキシルアクリレート、ポリn-ベンジルアクリレート、ポリn-クロルエチルアクリレート、ポリメチル- $\alpha$ -クロルアクリレート、ポリフェニル- $\alpha$ -ブロモアクリレートなど

## ポリメタクリル酸エステル：

ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリn-プロピルメタクリレート、ポリイソプロピルメタクリレート、ポリn-ブチルメタクリレート、ポリイソブチルメタクリレート、ポリt-ブチルメタクリレート、ポリn-ヘキシルメタクリレート、ポリシクロヘキシルメタクリレート、ポリベンジルメタクリレート、ポリフェニルメタクリレート、ポリ1-フェニルエチルメタクリレートなど

## 【0014】

本発明においては、溶解抑制剤は、感光性樹脂組成物中の樹脂成分100重量部に対し、0.5~5重量部用いることが好ましい。

## 【0015】

なお、本発明において、溶解抑制剤の2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に対する溶解速度は、次のようにして算出されたものである。

## (溶解速度の算出)

溶解抑制剤溶液をシリコンウェハー上に回転塗布し、100°C、90秒間ホットプレートにてベーク後、約1.5 μm厚の溶解抑制剤の膜を形成する。この時の溶解抑制剤の樹脂膜厚 $d_1$  (Å) を測定し、次いでこの溶解抑制剤膜を2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で、23°C、60秒間現像する。現像後、再度溶解抑制剤の膜厚 $d_2$  (Å) を測定し、現像前後の膜厚差 ( $d_1 - d_2$ ) を溶解速度 (Å/分) とする。

## 【0016】

本発明のアルカリ可溶性樹脂、感光剤および溶解抑制剤を溶解させる溶剤とし

ては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレン

エーテルアセテート、プロピレンゲリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレンゲリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸メチル、乳酸エチル酸の乳酸エステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサン等のケトン類、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン類等をあげることができる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0017】

本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じ、染料、接着助剤および界面活性剤等の各種添加剤を配合することができる。染料の例としては、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン等が、接着助剤の例としては、アルキルイミダゾリン、酛酸、アルキル酸、ポリヒドロキシスチレン、ポリビニルメチルエーテル、 $\tau$ -ブチルノボラック、エポキシシラン、エポキシポリマー、シラン等が、界面活性剤の例としては、非イオン系界面活性剤、例えばポリグリコール類とその誘導体、すなわちポリプロピレンゲリコールまたはポリオキシエチレンラウリルエーテル、フッ素含有界面活性剤、例えばフロード（商品名、住友3M社製）、メガファック（商品名、大日本インキ化学工業社製）、スルフロン（商品名、旭ガラス社製）、または有機シロキサン界面活性剤、例えばKP341（商品名、信越化学工業社製）がある。

#### 【0018】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例および比較例により更に具体的に説明する。しかし、以下の実施例は、単に本発明を説明するためのものであり、本発明が以下の実施例

に限定されるものではない。

### 【0019】

#### 実施例1

重量平均分子量がポリスチレン換算で15,000のノボリック樹脂100重量部を、トリエチルメチルカチオン性界面活性剤として、トリエチルスルフォニルクロム(II)のエンノル化物1.0重量部および、トリエチルスルホン酸ナトリウム、トリエチルスルホン酸アンモニウム、トリエチルスルホン酸カルシウムの各1.0重量部を、重量%水酸化テトラメチルアンモニウムに対する溶解速度が300Å/分であるポリt-ブチルメタクリレート4.0重量部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、回転塗布の際にレジスト膜上にできる放射線状のしわ、いわゆるストリエーションを防止するために、さらにフッ素系界面活性剤、フロラード-472（住友3M社製）を300ppm添加して攪拌した後、0.2μmのフィルターでろ過して、本発明の感光性樹脂組成物を調製した。この組成物の感度および塗布性を以下のようにして測定した。結果を表1に示す。

### 【0020】

#### (感度)

感光性樹脂組成物を4インチシリコンウェハー上に回転塗布し、100℃、90秒間ホットプレートにてベーク後、1.5μm厚のレジスト膜を得る。このレジスト膜にニコン社製g線ステッパー（FX-604F）にてラインとスペース幅が1:1となった種々の線幅がそろったテストパターンを露光し、2.38重量%水酸化アンモニウム水溶液で23℃、60秒間現像する。そして、5μmのライン・アンド・スペースが1:1に解像されている露光エネルギー量を感度として観察を行う。

### 【0021】

#### (塗布性)

感光性樹脂組成物をクロム膜付ガラス基板（360mm×465mm）上に回転塗布し、100℃、90秒間ホットプレートにてベーク後、1.5μm厚のレジスト膜を得る。次いで、面内の600点の膜厚測定を行い、面内最大膜厚差（ $r$ ）および標準偏差（ $\sigma$ ）を測定して、塗布性（膜厚均一性）を確認する。

## 【0022】

## 比較例1

溶解抑制剤を添加しないこと以外は実施例1と同様に行って、感光性樹脂組成物を調製した。この感光性樹脂組成物を、4インチシリコンウェハー上に回転塗膜を得たところ、下記の如く線幅がそろったテストパターンを得た。

露光し、2.38重量%水酸化アンモニウム水溶液で23℃、60秒間現像した。しかし、現像後の残膜性が悪く、パターンが形成されなかった。

## 【0023】

## 比較例2

2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノンと1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロライドのエステル化物の添加量を25重量部とし、溶解抑制剤を添加しないこと以外は実施例1と同様に行って、感光性樹脂組成物を調製した。実施例1と同様にしてこの感光性樹脂組成物の感度と塗布性の測定を行った。結果を表1に示す。

## 【0024】

## 比較例3

2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノンと1, 2-ナフトキノンジアジドスルフォニルクロライドのエステル化物を20重量部にすること以外は実施例1と同様に行って、感光性樹脂組成物を調製した。実施例1と同様にしてこの感光性樹脂組成物の感度と塗布性の測定を行った。結果を表1に示す。

## 【0025】

【表1】

表 1

	感度	塗布性
実施例1	4.0	5.5
比較例2	80	620
比較例3	80	490

【0026】

なお、実施例1、比較例2および比較例3で得られたレジストパターンには何れもスカムは認められず、レジストパターンの形状も良好であった。しかし、表1から、本発明の感光性樹脂組成物の感度および塗布性は、比較例の感光性樹脂組成物に比べ格段に優れていることが分かる。

【0027】

## 【発明の効果】

以上述べたように、本発明の感光性樹脂組成物により、高残膜性を維持した上で高感度化を実現することができる。また、本発明の感光性樹脂組成物は塗布性も良好であり、現像性、形成されるレジストパターンの形状も良好である。また、本発明により、感光剤の使用低減による低コスト化を図ることもできる。

【書類名】要約書

【要約】

【目的】高残膜性および高感度化を両立させることが実用上可能で、塗布性も優れた感光性樹脂組成物を提供する。

本成り立つ感光性樹脂およびキノンジアジド基を含む感光剤を含有する感光性樹脂組成物にて、感光性樹脂組成物中に更に溶解抑制剤、好ましくはポリスチレン換算重量平均分子量が7,000~20,000で、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウムに対する溶解速度が1500Å/分以下である重合体を含有させるとともに、感光性樹脂組成物中の樹脂成分100重量部に対し、キノンジアジド基を含む感光剤を従来の感光剤より少ない量である1~1.8重量部含有させる。

認定・付加情報

特許出願の番号

平成11年 特許願 第362994号

受付番号

59901247350

書類名

特許願

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成11年12月21日

次頁無

出願人履歴情報

040605

1. 変更年月日 1998年 5月 7日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都文京区本駒込二丁目28番8号 文京グリーンコート

センターオフィス9階

氏 名 クラリアント ジャパン 株式会社